

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241758  
(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl. C09K 19/60  
C09B 57/00  
G02F 1/13  
G02F 1/137

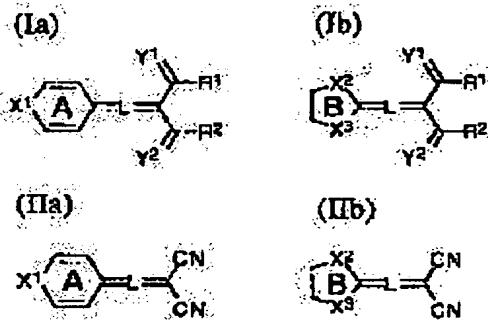
(21)Application number : 2001-039962 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 16.02.2001 (72)Inventor : KATO TAKASHI

## (54) LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a liquid crystal composition and to provide a liquid crystal device each having high order parameter.

**SOLUTION:** The liquid crystal composition comprises a compound in which an acidic nucleus is connected through a conjugate chain to a basic nucleus, particularly a dye represented by formulae Ia, Ib, IIa, IIb [A and B are each a basic nucleus; L is a conjugate chain; R1 and R2 are independently an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkylamino group or an arylamino group of R1 and R2 together form a 5- or 6-membered ring; X1 to X3 are independently R3-N, O or S, and R3 is an alkyl group, an aryl group or a heterocyclic group; Y1 and Y2 are independently O or S; other ring may be condensed with a ring formed by combining the hetero ring A or B with R1 and R2; the ring formed by combining the hetero ring A or B with R1 and R2 and the condensed rings thereof may have each a substituent group] and a liquid crystal compound.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**decision of rejection]**

**[Date of extinction of right]**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-241758

(P2002-241758A)

(43)公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 19/60  
C 0 9 B 57/00  
G 0 2 F 1/13  
1/137 5 0 0

識別記号  
F I  
C 0 9 K 19/60  
C 0 9 B 57/00  
G 0 2 F 1/13  
1/137 5 0 0

テマコード(参考)  
Z 2 H 0 8 8  
Z 4 H 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2001-39962(P2001-39962)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(72)発明者 加藤 隆志  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男  
F ターム(参考) 2H088 GA13 JA06  
4H056 DD04 DD06 DD11 DD12 EA12  
EA13 FA07

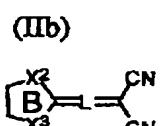
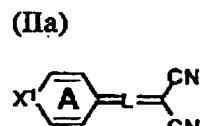
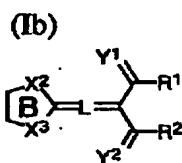
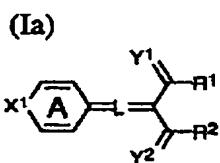
(54)【発明の名称】 液晶組成物および液晶素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高いオーダーパラメーターを有する液晶組成物と液晶素子を提供する。

【解決手段】 酸性核と塩基性核が共役鎖で連結された化合物、特に一般式 Ia～b、IIa～bの染料と液晶化合物とを含む液晶組成物。

～X<sup>3</sup>は独立にR<sup>3</sup>—N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>はアルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>とY<sup>2</sup>は独立にOまたはSであり；ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に他の環が縮合してもよく；ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環並びにそれらの縮合環は置換基を有してもよい。】



【A、Bは塩基性核、Lは共役鎖であり；R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は独立にアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5または6員環を形成し；X<sup>1</sup>

## 【特許請求の範囲】

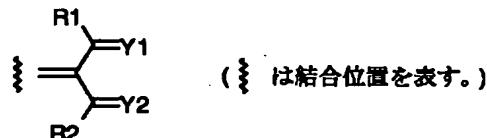
【請求項1】 式(1)で表される化合物を含む液晶組成物：

(1) D1-L1-A1

[式中、D1は、塩基性核であり；L1は、共役鎖であり；そして、A1は、式(2)で表される酸性核である]

## 【化1】

(2)



[式中、Y1およびY2は、それぞれ、OまたはSであり；R1およびR2は、それぞれ、アルキル基、アリール基、-NR21R22またはアルコキシ基であるか、あるいは、R1とR2とが結合して環を形成し；そして、R21およびR22は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基である]。

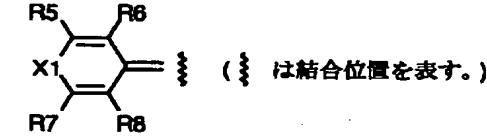
【請求項2】 式(3)で表される化合物を含む液晶組成物：

(3) D2-L2-A2

[式中、D2は、式(4)または(5)で表される塩基性核であり；L2は、共役鎖であり；そして、A2は、式(2)で表される酸性核またはジシアノメチレンから構成される酸性核である]

## 【化2】

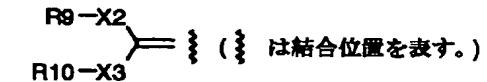
(4)



[式中、X1は、N-R4、OまたはSであり；R5、R6、R7およびR8は、それぞれ、置換基であり；そして、R4は、アルキル基、アリール基または複素環基である]

## 【化3】

(5)

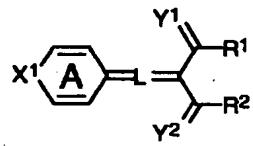


[式中、X2およびX3は、それぞれ、N-R11、OまたはSであり；R9およびR10は、それぞれ、アルキル基、アリール基または複素環基であるか、あるいはR9とR10とが結合して環を形成し；そして、R11は、アルキル基、アリール基または複素環基である]。

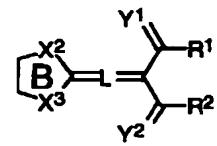
【請求項3】 式(Ia)、(Ib)、(IIa)または(IIb)で表される染料と液晶性化合物とを含む液晶組成物：

## 【化4】

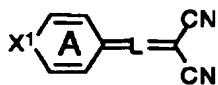
(Ia)



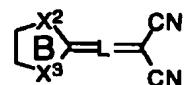
(Ib)



(IIa)



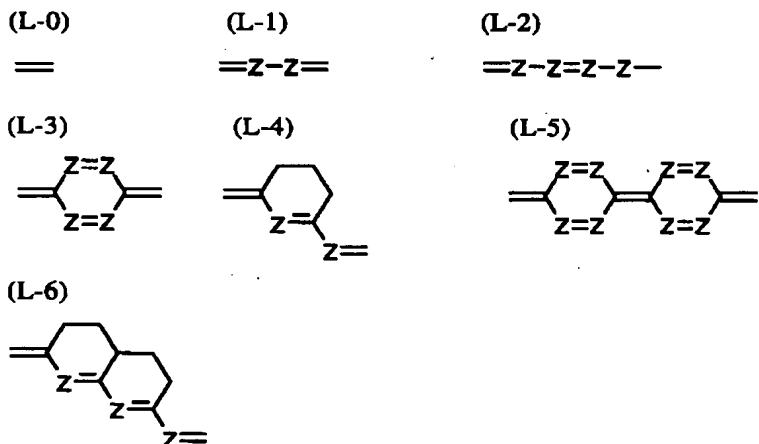
(IIb)



20 [式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成し；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していくてもよく；そして、ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい]。

【請求項4】 式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるしが、下記L-0～L-6からなる群より選ばれる共役鎖である請求項3に記載の液晶性組成物：

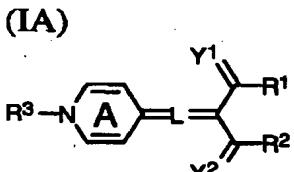
## 【化5】



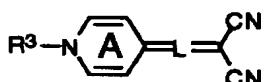
〔式中、Zは、C-RまたはNであって、Rは、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基である〕。

【請求項5】 式(Ia)または(IIa)で表される染料が、下記式(I A)または(II A)で表される請求項3に記載の液晶性組成物：

【化6】



(II A)



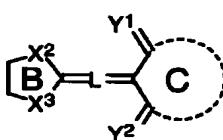
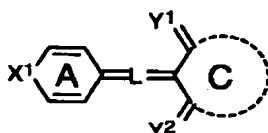
〔式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成し；R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していてもよく；そして、ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい〕。

【請求項6】 式(Ia)または(Ib)で表される染料が、下記式(IIIa)または(IIIb)で表される請求項3に記載の液晶組成物：

【化7】

(IIIa)

(IIIb)



〔式中、Lは、共役鎖であり；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；環Cは、5員または6員の脂肪族環であり；ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していてもよく；そして、ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい〕。

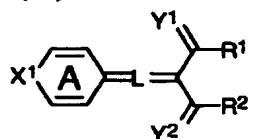
【請求項7】 請求項1記載の化合物と液晶とを含む液晶素子。

【請求項8】 請求項2記載の化合物と液晶とを含む液晶素子。

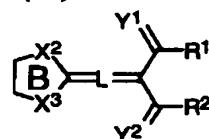
【請求項9】 二色性色素と液晶性化合物とを含むゲストホスト型液晶セルであって、二色性色素が、式(Ia)、(Ib)、(IIa)または(IIb)で表される染料であることを特徴とするゲストホスト型液晶セル：

【化8】

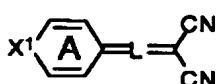
(Ia)



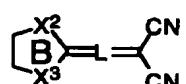
(Ib)



(IIa)



(IIb)



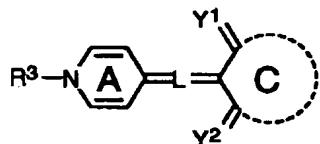
〔式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成し；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合

していてもよく；そして、ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい】。

【請求項10】 式(IIIA)で表される化合物：

【化9】

(IIIA)



【式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；環Cは、5員または6員の脂肪族環であり；ヘテロ環Aおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していてもよく；そして、ヘテロ環Aおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶組成物、液晶素子やゲストホスト方式の液晶素子に用いる染料に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶素子については、既に多くの方式が提案されている。各方式については、様々な文献（例えば、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年）に記載がある。ゲストホスト方式の液晶素子は、明るい表示が可能であって、反射型に適した液晶素子として期待されている。ゲストホスト方式の液晶素子では、二色性色素を液晶中に溶解させ、電場による液晶の動きに合わせた二色性色素の配向変化に基づき、吸光状態を変化させて画像を表示する。ゲストホスト方式については、各種文献（例えば、B. Bahadur著、D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill編、Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2A, Wiley-VCH社、1998年、第3.4章、第257～302頁）に記載がある。ゲストホスト方式の液晶素子に用いられる二色性色素には、適切な吸収特性、高いオーダーパラメーター、高いホスト液晶に対する溶解性や耐久性が要求されている。二色性色素についても、様々な文献（例えば、A. V. Ivashchenko著、Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display, CRC社、1994年）に記載されている。

【0003】二色性色素として、メロシアニン色素を使用した液晶素子が報告されている（例えば、T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, M. Wada, Molecular Crystal and Liquid Crystals, Vol. 34(Letter), pp. 153-158, 1977年に記載）。メロシアニン色素は、共役鎖の両端に酸性核と塩基性核とを有するメチン色素の一種である。

しかし、検討されたメロシアニン色素は、いずれもオーダーパラメーターが低く、満足すべき結果が得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高いオーダーパラメーターを有する二色性色素を含む液晶組成物および液晶素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記 [1]～[6] の液晶組成物、下記 [7]、[8] の液晶素子、下記 [9] のゲストホスト型液晶セルおよび下記 [10] の化合物により達成された。

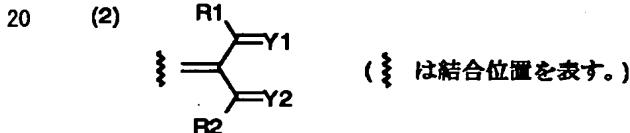
[1] 式(1)で表される化合物を含む液晶組成物：

(1) D1-L1-A1

【式中、D1は、塩基性核であり；L1は、共役鎖であり；そして、A1は、式(2)で表される酸性核である】

【0006】

【化10】



【0007】【式中、Y1およびY2は、それぞれ、OまたはSであり；R1およびR2は、それぞれ、アルキル基、アリール基、-NR21R22またはアルコキシ基であるか、あるいは、R1とR2とが結合して環を形成し；そして、R21およびR22は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基である】。

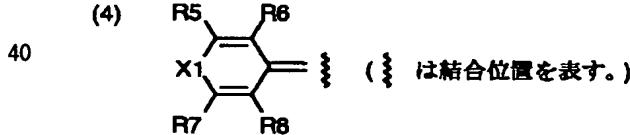
[2] 式(3)で表される化合物を含む液晶組成物：

(3) D2-L2-A2

【式中、D2は、式(4)または(5)で表される塩基性核であり；L2は、共役鎖であり；そして、A2は、式(2)で表される酸性核またはジシアノメチレンから構成される酸性核である】

【0008】

【化11】



【0009】【式中、X1は、N-R4、OまたはSであり；R5、R6、R7およびR8は、それぞれ、置換基であり；そして、R4は、アルキル基、アリール基または複素環基である】

【0010】

【化12】

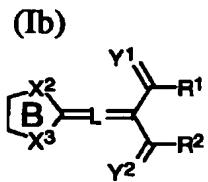
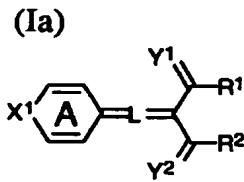


【0011】 [式中、X2およびX3は、それぞれ、N—R11、OまたはSであり；R9およびR10は、それぞれ、アルキル基、アリール基または複素環基であるか、あるいはR9とR10とが結合して環を形成し；そして、R11は、アルキル基、アリール基または複素環基である]。

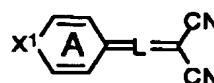
[3] 式(Ia)、(Ib)、(IIa)または(IIb)で表される染料と液晶性化合物とを含む液晶組成物：

【0012】

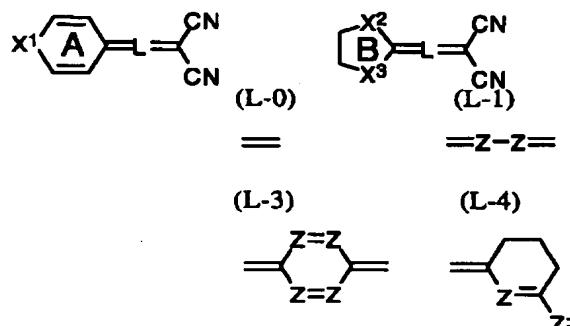
【化13】



(IIa)

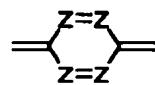


(L-0)

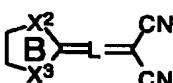


(L-1)

(L-3)



(IIb)

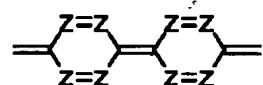


(L-2)

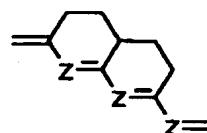
(L-4)

=Z—Z=

(L-5)



(L-6)



【0015】 [式中、Zは、C—RまたはNであって、Rは、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基である]。

[5] 式(Ia)または(IIa)で表される染料が、下記式(I A)または(II A)で表される[3]に記載の液晶性組成物：

【0016】

【化15】

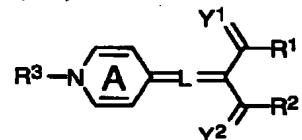
【0013】 [式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成し；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>—N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していてもよく；そして、ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい]。

[4] 式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるLが、下記L—0～L—6からなる群より選ばれる共役鎖である[3]に記載の液晶性組成物：

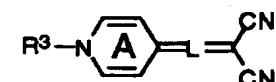
【0014】

【化14】

(IA)



(IIA)



【0017】 [式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環ま

たは6員環を形成し；R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していくてもよく；そして、ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい】。

[6] 式(Ia)または(Ib)で表される染料が、下記式(IIIa)または(IIIb)で表される[3]に記載の液晶組成物：

【0018】

【化16】

(IIIa)

(IIIb)



【0019】【式中、Lは、共役鎖であり；X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-N、OまたはSであって、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；環Cは、5員または6員の脂肪族環であり；ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していくてもよく；そして、ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい】。

[7] 前記[1]に記載の化合物と液晶とを含む液晶素子。

[8] 前記[2]に記載の化合物と液晶とを含む液晶素子。

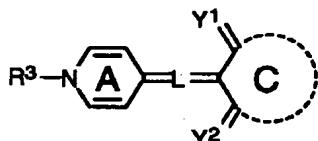
[9] 二色性色素と液晶性化合物とを含むゲスト-ホスト型液晶セルであって、二色性色素が、前記式(Ia)、(Ib)、(IIa)または(IIb)で表される染料であることを特徴とするゲスト-ホスト型液晶セル。

[10] 式(IIIA)で表される化合物：

【0020】

【化17】

(IIIA)



【0021】【式中、Lは、共役鎖であり；R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基であり；Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSであり；環Cは、5員または6員の脂肪族環であり；ヘテロ環Aおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していくてもよく；そして、ヘテロ環Aおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合

環は、置換基を有していてもよい】。

【0022】

【発明の実施の形態】前記式(1)または(3)で表される化合物は、液晶組成物に好ましく用いることができる。D1は、塩基性核である。塩基性核は、電子供与性により規定され、電子供与性の場合を塩基性核（一方、電子吸引性の場合を酸性核）と定義する。塩基性核、すなわち、電子供与性の核としては、James編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン出版、1977年、199頁の表Aに記載されている核およびD.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, Chem. Rev., 第94巻、195~242頁（1994年）に記載されている置換基が例示できる。塩基性核（電子供与性が大きな核）には、ジチオラン環やベンゾチオラン環が含まれる（D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, Chem. Rev., 第94巻、224頁（1994年）の理論計算および実験結果を参照）。また、電子供与性が未知の核について、それが塩基性核であるかを判断する方法としては、D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, Chem. Rev., 第94巻、195~242頁（1994年）に記載されている分子軌道計算を行い、核の電荷密度が減少しているかどうかを確認すればよい。

【0023】塩基性核としては、5または6員の複素環が好ましく、これらの環はさらに縮環していてもよい。5または6員の複素環としては、チアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3,3-ジアルキルインドレン核（例えば3,3-ジメチルインドレン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核、ジチオラン核、ベンゾジチオラン核を挙げることが出来る。

【0024】D1として好ましくは4-ピリジン核、4-キノリン核、イミダゾリン核、ジチオラン核である。

【0025】D1で表される塩基性核は置換基を有していても良く、そのような置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、溴素、フッ素）、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基（例えばメチカルバモイル、エチカルバモイル、モルホリノカルボニル）、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルフォニル）、ニト

口基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、エタ\_nsルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル、エタ\_nsルスルフィニル、ベンゼンスルフィニル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、更に好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム）、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基（例えばトリメチルヒドラジノ基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のウレイド基（例えばウレイド基、N,N-ジメチルウレイド基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から6のイミド基（例えばスクシンイミド基）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、更に好ましくは炭素数1から8のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、2-ピリジルチオ、ナフチルチオ）、炭素数2から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアルコキカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ベンジルオキシカルボニル）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは

炭素数6から10のアリールオキカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基（例えばヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、またここでは炭素数2から1

10 8、好ましくは炭素数3から10、更に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10の置換又は無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から6の置換又は無置換のヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）が挙げられる。また、ベンゼン環やナフタレン環が縮合した構造もとることができる。さらに、これらの置換基上にさらに此処までに説明したVの説明で示した置換基が置換していくても良い。

【0026】置換基Vとして好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくはメチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子である。

【0027】A2は1,3ジケトン、1,3-ジチオケトン、1,3-ジエステル、1,3-ジスルホニルまたはジシアノメチレンから構成される酸性核を表す。その具体例としては、James編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン出版、1977年、198~200頁に記載されているものが挙げられ、例えば、インダン-1,3-ジオン、インダン-1,3-ジチオン、チオフェン-3-オン-1、1-ジオキシド、シクロヘキサン-1,3-ジオン、シクロペンタン-1,3-ジオン、シクロヘプタン-1,3-ジオン、1,3-ジオキサン-4、6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオンなどの核が挙げられる。A2として好ましくは、1,3-ジオン、1,3-ジエステルからなる酸性核である。特に好ましくはシクロヘキサン-1,3-ジオン、シクロペンタン-1,3-ジオンからなる酸性核である。

【0028】これらの酸性核には前述の置換基Vで示した置換基または環が、置換しても、縮環していくよ

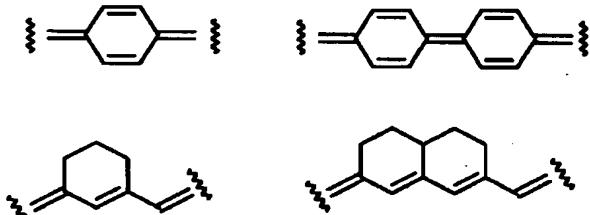
い。

【0029】Z1は5員または6員の炭素原子からなる環構造を表し、該環構造はさらに置換、あるいは縮環されていてもよい。5員または6員の炭素原子からなる環構造としては、たとえば、インダン-1, 3-ジオン、シクロヘキサン-1, 3-ジオン、シクロペンタン-1, 3-ジオン誘導体が挙げられる。好ましくは、シクロヘキサン-1, 3-ジオン誘導体である。Z1の置換基としては、前述の置換基Vが挙げられ、好ましくは、アルキル、アリール、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ、アリーロキシ基であり、特に好ましくはアルキル、アリールである。

【0030】L1およびL2は共役鎖を表す。共役鎖とはπ電子を有し、末端の酸性核および塩基性核とπ共役系を形成するものである。共役鎖は、炭素原子、窒素原子、リン原子から形成され、特に炭素-炭素2重結合あるいは3重結合が好ましい。また共役鎖は置換基を有していても良く、そのような置換基としては前述の置換基Vが挙げられる。さらにL1およびL2は環を形成してもよい。環構造としてはたとえば下記に示すものが挙げられる。

【0031】

【化18】



【0032】また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団環を形成することもできる。

【0033】X1はN-R4、OまたはSを表す。X2およびX3は各々N-R11、OまたはSを表す。R4およびR11は各々アルキル、アリール、または複素環基を表す。R4およびR11として具体的には、たとえば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（たとえば置換基として前述のVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（たとえばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（たとえばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（たとえば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（たとえば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（たとえば、2-メトキシエチル、2-（2-

メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（たとえば2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（たとえばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（たとえば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（たとえば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（たとえば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（たとえば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（たとえばN,N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（たとえば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（たとえば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（たとえば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（たとえばメタンスルホニルカルバモイルメチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（たとえばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（たとえば置換基の例として挙げた前述のVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（たとえば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ビリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（たとえば置換基の例として挙げた前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる。）が挙げられる。R1及びR2で表されるアルキル基としてはたとえば、炭素数1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素数1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基が挙げられ、置換基としては前述の置換基Vなどの説明で記載したものなど

が挙げられる。置換基として好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、ホスホノ基、アルキルスルフォニルカルバモイル基（例えば、メタノスルフォニルカルバモイル基）、アシルカルバモイル基（例えば、アセチルカルバモイル基）、アシルスルファモイル基（例えば、アセチルスルファモイル基）、アルキルスルフォニルスルファモイル基（例えば、メタノスルフォニルスルファモイル基）、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基が挙げられる。R4として好ましくは無置換のアルキル基（メチル、エチル、プロピル）、アリール基（フェニル、4-置換フェニル、置換基としてはアルキル基、ハロゲン原子、アルケン基、アルキン基）である。

【0034】X1として好ましくはN-R4であり、とくに好ましくは、N-Me、N-Et、N-Phである。X2およびX3として好ましくはともにSの場合である。

【0035】Y1およびY2は各々OまたはSを表す。好ましくはともにOの場合である。

【0036】塩基性核と酸性核の組合せにおいて、好ましくは、塩基性核=4-ピリジン核、キノリン核あるいはジチオラン核+酸性核=シクロヘキサン-1、3-ジオン核、バルビツール酸あるいはインダン-1、3-ジオンの組合せであり、特に好ましくは、塩基性核=4-ピリジン核あるいはジチオラン核+酸性核=シクロヘキサン-1、3-ジオン核あるいはインダン-1、3-ジオンの組合せである。

【0037】R1およびR2は各々アルキル、アリール、-NR21R22またはアルコキシ基を表す。R21およびR22は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、アリールまたは複素環基である。アルキル、アリール、複素環基は前述のR4およびR11の置換基が挙げられる。アルコキシ基としては、たとえば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトオキシ、t-ブトキシ）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルコキシ基（例えば置換基として前述のVが置換したアルコキシ基が挙げられる。）が挙げられる。R1およびR2として好ましくは、アルキル、アリール、アルコキシ基であり、特に好ましくは、メチル、トリフルオロメチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチルである。

【0038】R5、R6、R7、R8、R13、R14、R15およびR16は各々置換基を表す。置換基としては水素原子および前述の置換基Vが挙げられる。好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、トリフルオロメチル

50 基、フェニル基、トリフルオロメトキシ基である。

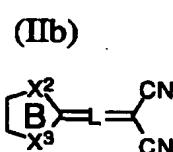
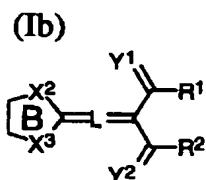
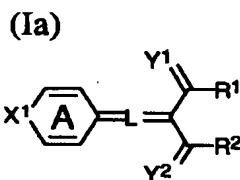
【0039】R9およびR10は各々アルキル、アリールまたは複素環基を表し、R9とR10で環を形成してもよい。アルキル、アリールおよび複素環基は前述のR3およびR4の置換基が挙げられる。R9とR10で環を形成する場合、環員数はいかなる数字であってもよいが、5、6または7員の場合が好ましく、5または6員環が特に好ましい。R9とR10で環を形成する場合の置換基としては、たとえば、1,2-エチレン、1,3-ブロピレン、1,2-フェニレンなどが挙げられる。

【0040】R12はアリールまたは複素環基を表し、たとえば、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-ブチルフェニル基、p-クロロフェニル基、p-ブロモフェニル基、p-ブロモ-o-メチルフェニル基、p-エチニルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる）が挙げられる。R12として好ましくはフェニル基、ハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基、アルコキシ置換アリール基であり、特に好ましくはフェニル基、ハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基である。

【0041】下記式(Ia)、(Ib)、(IIa)または(IIb)で表される化合物を染料として用いることが好ましい。

【0042】

【化19】

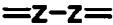


【0043】式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)において、Lは、共役鎖である。共役鎖は、共役二重結合を含むことが好ましい。奇数個の二重結合と

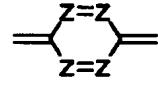
(L-0)



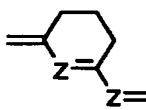
(L-1)



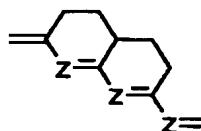
(L-3)



(L-4)



(L-6)



【0045】(L-0)～(L-6)において、Zは、C-RまたはNであって、Rは、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基である。Zは、NよりもC-Rの方が好ましい。Rは、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子またはメチルであることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。なお、上記(L-0)は、(構成原子のない)二重結合のみを意味する。

【0046】式(Ia)および(Ib)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成する。上記アルキル基は、環状構造よりも鎖状構造を有している方が好ましい。鎖状アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。上記アルコキシ基のアルキル部分は、環状構造よりも鎖状構造を有している方が好ましい。鎖状アルコキシ基は、分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。

偶数個(0個を含む)の単結合とを交互に配列した共役鎖が特に好ましい。共役鎖は、炭素原子または窒素原子からなることが好ましい。共役鎖を構成する炭素原子には、置換基が結合していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子およびアルキル基(好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基)が含まれる。複数の置換基が結合して、脂肪族環または複素環(好ましくは6員環)を形成してもよい。以下に、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるLの例(L-0～L-6)を示す。

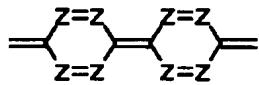
【0044】

【化20】

(L-2)



(L-5)



しく、1乃至4であることが最も好ましい。

【0047】上記アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることがさらに好ましい。上記アルキルアミノ基のアルキル部分は、環状構造よりも鎖状構造を有している方が好ましい。鎖状アルキルアミノ基は、分岐を有していてもよい。アルキルアミノ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。上記アリールアミノ基は、フェニルアミノまたはナフチルアミノであることが好ましく、フェニルアミノであることがさらに好ましい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環は、5員環よりも6員環の方が好ましい。また、複素環よりも脂肪族環の方が好ましい。

【0048】式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)において、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-N、OまたはSである。X<sup>1</sup>は、R<sup>3</sup>-NまたはOであることが好ましく、R<sup>3</sup>-NまたはOであることがさらに好ましい。X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、R<sup>3</sup>-NまたはSであることが好ましい。R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基である。上記アルキル基は、環状構造よりも鎖状構造を有している方が好ましい。鎖状アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。

ことが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることが最も好ましい。

【0049】上記アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることがさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。

アルキル基および置換アルキル基のアルキル部分は、上記R<sup>3</sup>のアルキル基と同様である。アルケニル基およびアルキニル基は、環状構造よりも鎖状構造を有している方が好ましい。鎖状アルケニル基および鎖状アルキニル基は、分岐を有していてもよい。アルケニル基およびアルキニル基の炭素原子数は、2乃至14であることが好ましく、2乃至10であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。置換アルキル基、置換アルケニル基および置換アルキニル基の置換基の例には、ハロゲン原子およびヒドロキシルが含まれる。上記複素環基の複素環は、5員環または6員環であることが好ましく、6員環であることがさらに好ましい。複素環は芳香族性を有することが好ましい。芳香族性複素環は、不飽和複素環であって、一般に最多二重結合を有する。複素環の複素原子は、窒素原子であることが好ましい。複素環基の例には、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジルおよび2-ピリミジンが含まれる。

【0050】式(Ia)および(Ib)において、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSである。Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、いずれも、Oであることが好ましい。

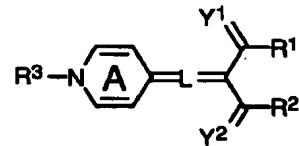
【0051】式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)において、ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していてよい。縮合する環は、ベンゼン環であることが好ましい。式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)において、ヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてよい。置換基の例には、アルキル基、置換アルキル基およびアリール基が含まれる。アルキル基は、環状構造を有していてもよい。鎖状アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至14であることが好ましく、1乃至10であることがより好ましく、1乃至8であることがさらに好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子が含まれる。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることがさらに好ましい。

【0052】下記式(Ia)または(IIa)で表される化合物が好ましい。

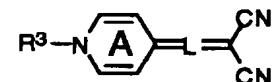
【0053】

【化21】

(IA)



(IIA)



【0054】式(IA)および(IIA)において、Lは、共役鎖である。共役鎖の定義および例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるLと同様である。式(IA)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基であるか、あるいは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して5員環または6員環を形成する。各基および形成する環の定義および例は、式(Ia)および(Ib)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>と同様である。式(IA)および(IIA)において、R<sup>3</sup>は、アルキル基、アリール基または複素環基である。各基の定義および例は、式(Ia)および(IIa)におけるR<sup>3</sup>と同様である。式(IA)において、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、OまたはSである。Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、いずれも、Oであることが好ましい。

【0055】式(IA)および(IIA)において、ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環に、他の環が縮合していてよい。縮合する環は、ベンゼン環であることが好ましい。式(IA)および(IIA)において、ヘテロ環AおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてよい。置換基の例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるヘテロ環A、BおよびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環の置換基と同様である。

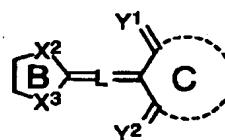
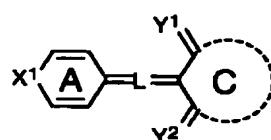
【0056】下記式(IIIa)または(IIIb)で表される化合物も好ましい。

【0057】

【化22】

(IIIa)

(IIIb)



【0058】式(IIIa)および(IIIb)において、Lは、共役鎖である。共役鎖の定義および例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるLと

同様である。

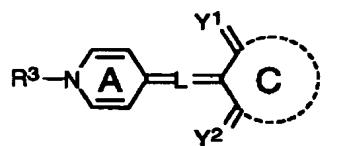
【0059】式(IIIa)および(IIIb)において、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ は、それぞれ独立に、 $R^3-N$ 、 $O$ または $S$ であって、 $R^3$ は、アルキル基、アリール基または複素環基である。各基の定義および例は、式(Ia)および(IIa)における $R^3$ と同様である。式(IIIa)および(IIIb)において、 $Y^1$ および $Y^2$ は、それぞれ独立に、 $O$ または $S$ である。 $Y^1$ および $Y^2$ は、いずれも、 $O$ であることが好ましい。式(IIIa)および(IIIb)において、環Cは、5員または6員の脂肪族環である。5員環よりも6員環の方が好ましい。式(IIIa)および(IIIb)において、ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していてもよい。縮合する環は、ベンゼン環であることが好ましい。式(IIIa)および(IIIb)において、ヘテロ環A、Bおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるヘテロ環A、Bおよび $R^1$ と $R^2$ とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環の置換基と同様である。

【0060】下記式(IIIa)で表される化合物が特に好みである。

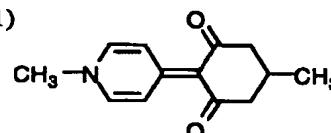
【0061】

【化23】

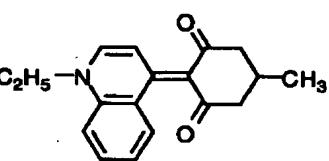
(IIIa)



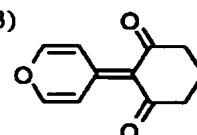
(1)



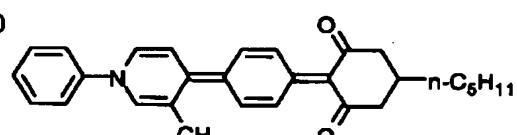
(2)



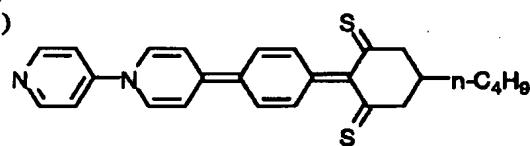
(3)



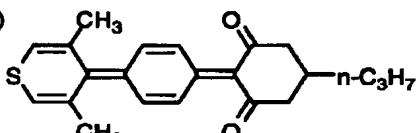
(4)



(5)



(6)



【0065】

【化25】

【0066】

【0062】式(IIIa)において、Lは、共役鎖である。共役鎖の定義および例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるLと同様である。式(IIIa)において、 $R^3$ は、アルキル基、アリール基または複素環基である。各基の定義および例は、式(Ia)および(IIa)における $R^3$ と同様である。式(IIIa)において、 $Y^1$ および $Y^2$ は、それぞれ独立に、 $O$ または $S$ である。 $Y^1$ および $Y^2$ は、いずれも、 $O$ であることが好ましい。式(IIIa)において、環Cは、5員または6員の脂肪族環である。5員環よりも6員環の方が好ましい。式(IIIa)において、ヘテロ環Aおよび脂肪族環Cに、他の環が縮合していてもよい。縮合する環は、ベンゼン環であることが好ましい。式(IIIa)において、ヘテロ環Aおよび脂肪族環C、並びにそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、式(Ia)、(Ib)、(IIa)および(IIb)におけるヘテロ環A、Bおよび $R^1$ と $R^2$ とが結合して形成する環、並びにそれらの縮合環の置換基と同様である。

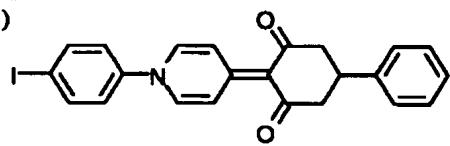
【0063】以下に、化合物の例を示す。

20 【0064】

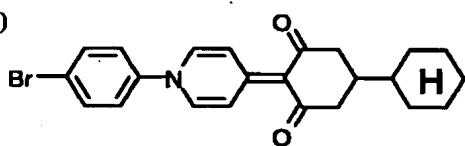
【化24】

【化26】

(7)



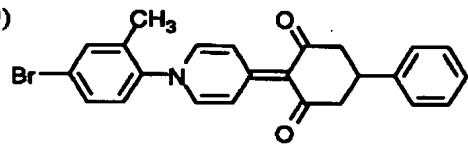
(8)



【0067】

【化27】

(9)



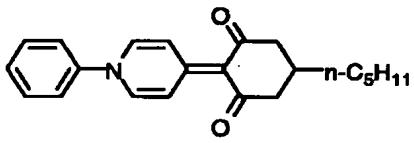
(10)



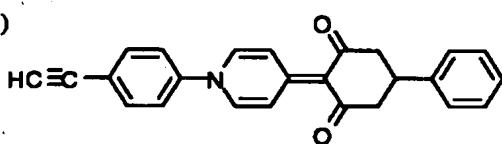
【0068】

【化28】

(11)



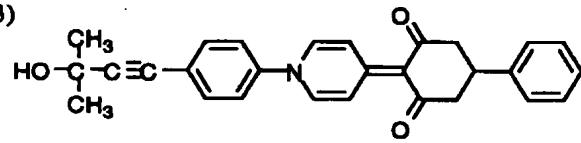
(12)



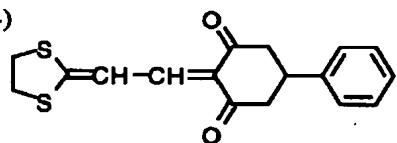
【0069】

【化29】

(13)



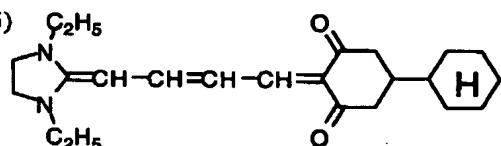
(14)



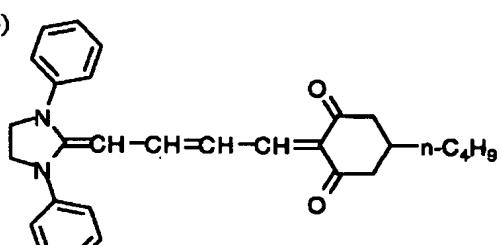
【0070】

【化30】

(15)



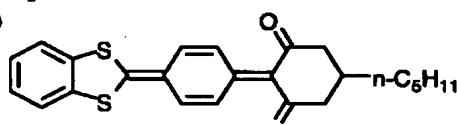
(16)



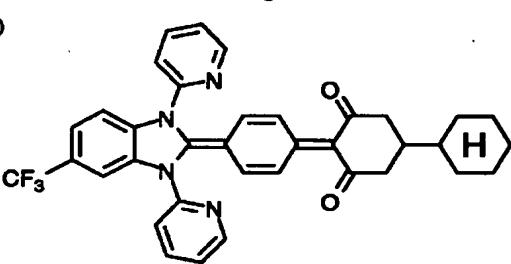
【0071】

【化31】

(17)



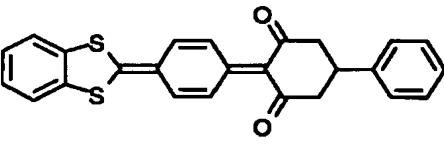
(18)



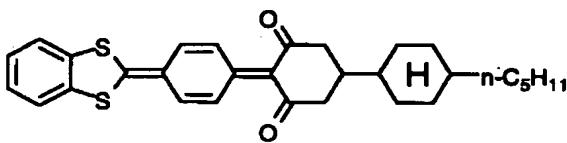
【0072】

【化32】

(19)

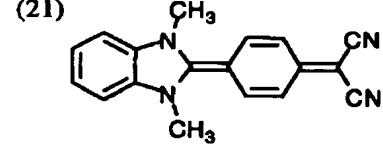


(20)

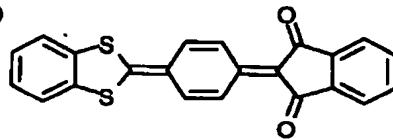


【0073】

【化33】

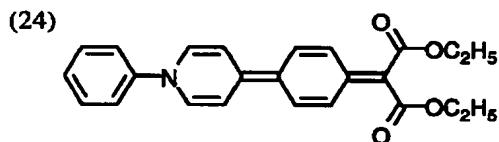
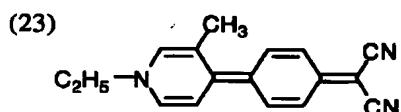


(22)



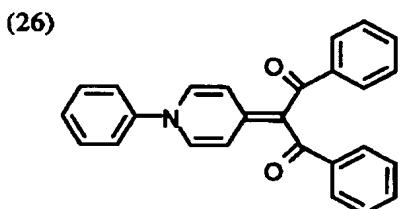
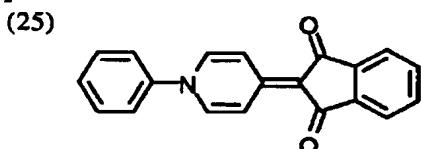
【0074】

【化34】



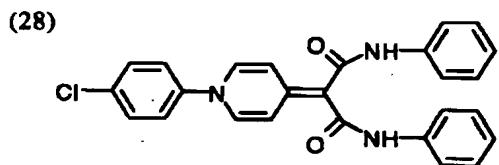
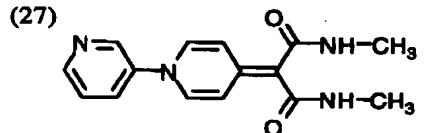
【0075】

【化35】



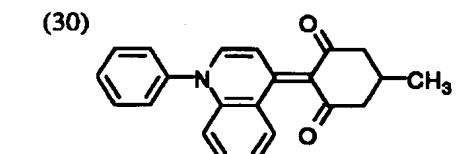
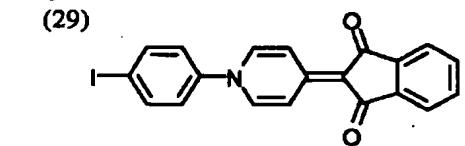
【0076】

【化36】



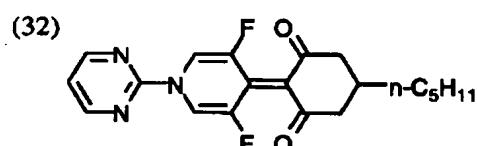
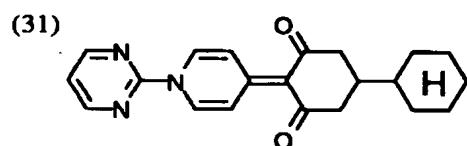
【0077】

【化37】



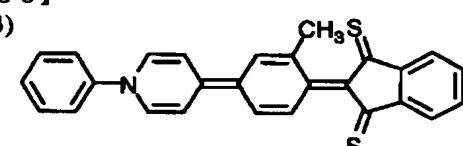
【0078】

【化38】

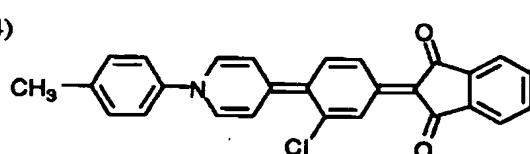


10 【0079】

【化39】

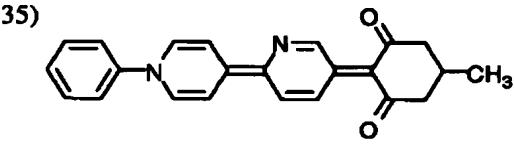


(34)



【0080】

【化40】



【0081】以上の中の化合物は以下の文献を参考にして合成することができる。

1. 一般的な塩基性核と酸性核を有する色素

①F. M. Harmer著、*Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds*、John Wiley & Sons社  
—

ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、

②D. M. Sturmer著、*Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chemistry*、第18章、第14節、482から515頁、John Wiley & Sons社—  
ニ

ユーヨーク、ロンドン、1977年刊、

③Rodd's Chemistry of Carbon Compounds、第2版、ボリュームIV、パートB、第15章、369から422頁、Elsevier Science Publishing Company Inc. 社—ニ  
ユーヨーク、1977年刊

2. ジチオランを塩基性核とする色素

R. Gompperら、*Tetrahedron Lett.*、Vol. 2. pp. 165-169, 1968年

R. Gompperら、*Angew. Chem.*、Vol. 78. p. 545, 1966年

3. イミダゾールを塩基性核とする色素

R. Gompperら、*Chem. Ber.*、Vol. 98. pp. 1374-1384, 1965年

4. 1, 3-インダンジオンを酸性核とする色素

J. Ploquinら、Eur. J. Heterocycle Chem., Vol. 17, p. 997-1008, 1980年

【0082】液晶素子には、二種類以上の色素を併用してもよい。以上述べた色素と、公知の二色性色素とを併用してもよい。公知の二色性色素については、A. V. Ivashchenko著、Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display, CRC社、1994年に記載のある。黒色表示のためには可視域全体の光を吸収することが必要であり、そのためには、複数の二色性色素を混合することが好ましい。

【0083】液晶素子に用いられるホスト液晶は、前述の二色性色素と共に存する液晶性化合物を選択して使用する。ホスト液晶としては、ネマチック相あるいはスマクチック相を示す液晶化合物が好ましく用いられる。液晶化合物の例には、アゾメチレン化合物、シアノビフェニル化合物、シアノフェニルエステル、フッ素置換フェニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、フッ素置換シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、シアノフェニルシクロヘキサン、フッ素置換フェニルシクロヘキサン、シアノ置換フェニルピリミジン、フッ素置換フェニルピリミジン、アルコキシ置換フェニルピリミジン、フッ素置換アルコキシ置換フェニルピリミジン、フェニルジオキサン、トラン系化合物、フッ素置換トラン系化合物およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリルが含まれる。液晶化合物については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第154~192頁ならびに第715~722頁に記載がある。TFT駆動に適したフッ素置換されたホスト液晶を使用することもできる。

【0084】液晶組成物に、ホスト液晶の物性を変化させる目的(例えば、液晶相の温度範囲)で液晶性を示さない化合物を添加してもよい。また、カイラル化合物、紫外線吸収剤あるいは酸化防止剤を、液晶組成物に添加することもできる。TNあるいはSTN用のカイラル剤については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第199~202頁に記載がある。

【0085】ホスト液晶に対する二色性色素の比率は、0.1~1.5質量%が好ましく、0.5~6質量%がさらに好ましい。二色性色素は、ホスト液晶中に溶解していることが好ましい。二色性色素は、機械的搅拌、加熱、超音波あるいはその組合せにより、ホスト液晶に溶解させることができる。液晶素子を1対の電極基板間に挟持させることにより、液晶セルを構成することができる。電極基板としては、ガラス板あるいはプラスチック基板が一般に用いられる。プラスチック基板の材料の例には、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびエポキシ樹脂が含まれる。基板については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工

業新聞社、1989年、第218~231頁に記載がある。基板上に形成される電極層は、透明電極であることが好ましい。電極層は、一般に酸化金属(例、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ)から形成する。透明電極については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第232~239頁に記載がある。

【0086】液晶素子は液晶を配向させる目的で、液晶と接する基板表面に、配向処理を施した層を形成することが普通である。配向処理としては、4級アンモニウム塩を塗布し配向させる方法、ポリイミドを塗布しラビング処理により配向する方法、SiO<sub>x</sub>を斜め方向から蒸着して配向する方法、あるいは、光異性化を利用した光照射による配向方法が採用できる。配向膜については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第240~256頁に記載がある。

【0087】液晶素子は基板同士をスペーサーなどを介して、1~50μmの間隔を設け、その空間に注入することができる。スペーサーについては、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第257~262頁に記載がある。

【0088】液晶素子は、単純マトリックス駆動方式あるいはアクティブマトリックス駆動方式を用いて駆動することができる。アクティブマトリックス駆動方式としては、薄膜トランジスタ(TFT)を用いる駆動方式が代表的である。駆動方式については、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第387~460頁に記載がある。

【0089】液晶素子は、様々な方式の液晶ディスプレイに応用できる。日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第309頁に記載のゲストホスト方式に記載されている①ホモジニアス配向、②ホメオトロピック配向、White-Taylor型(相転移)として③フォーカルコニック配向および④ホメオトロピック配向、⑤Super Twisted Nematic(STN)との組合せ、⑥強誘電性液晶(FLC)との組合せ、また、内田龍男監修、反射型カラーレンズ総合技術、シーエムシー社、1999年、第2~1章(GHモード反射型カラーレンズ)、第15~16頁に記載されている、①Heilmeyer型GHモード、②1/4波長板型GHモード、③2層型GHモード、④相転移型GHモード、⑤高分子分散液晶(PDLC)型GHモードなどが挙げられる。

【0090】液晶素子は、粗層型GHモード(特開平10-67990号、同10-239702号、同10-133223号、同10-339881号、同11-52411号、同11-64880号、特開2000-221538号の各公報記載)あるいはマイクロカプセル

を利用したGHモード(特開平11-24090号公報記載)に用いることができる。さらに、液晶素子を、反射型液晶ディスプレイ(特開平6-235931号、同6-235940号、同6-265859号、同7-56174号、同9-146124号、同9-197388号、同10-20346号、同10-31207号、同10-31216号、同10-31231号、同10-31232号、同10-31233号、同10-31234号、同10-82986号、同10-90674号、同10-111513号、同10-111523号、同10-123509号、同10-123510号、同10-206851号、同10-253993号、同10-268300号、同11-149252

号、特開2000-2874号の各公報記載)に用いることができる。また、液晶素子を、高分子分散液晶型GHモード(特開平5-61025号、同5-265053号、同6-3691号、同6-23061号、同5-203940号、同6-242423号、同6-289376号、同8-278490号、同9-813174号の各公報記載)に用いることもできる。

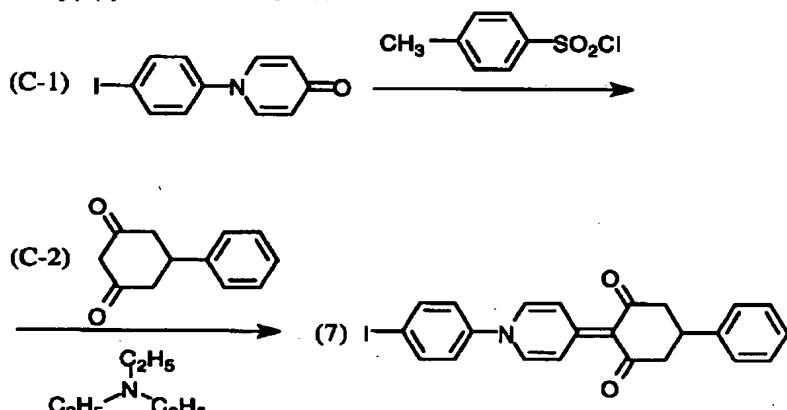
## 【0091】

## 【実施例】【実施例1】

## 10 化合物(7)の合成

## 【0092】

## 【化41】



【0093】窒素雰囲気下、原料(C-1)0.30gと塩化トリル0.20gとを150°Cにて10分間加熱攪拌して反応させた。反応液を冷却後、原料(C-2)0.20g、アセトニトリル10mlおよびトリエチルアミン0.20mlを反応系に添加し、外温80°Cのオイルバスにて30分間加熱還流させた。反応液を冷却後、析出した粗結晶をろ別し、メタノールから再結晶することにより、目的化合物(7)0.15gを得た。

淡黄白色結晶

融点: 250~252°C (分解)

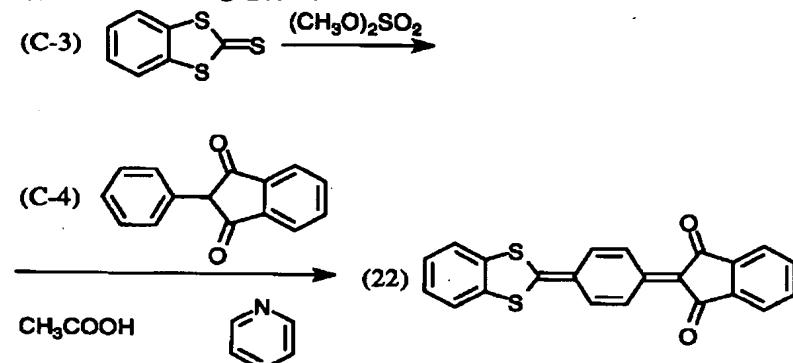
吸収極大: 403 nm (メタノール)

## 【0094】【実施例2】

## 30 化合物(22)の合成

## 【0095】

## 【化42】



【0096】窒素雰囲気下、原料(C-3)1.84gをジメチル硫酸1.0ml中80°Cにて30分間加熱攪拌して反応させた。反応液を冷却後、原料(C-4)2.22g、酢酸10mlおよびピリジン1.5mlを反応系に添加し、外温150°Cのオイルバスにて5時間加熱還流させた。反応液を冷却後、水20mlを添加

し、クロロホルムで有機相を抽出し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去した。残さをメタノールから再結晶することにより、目的化合物(22)0.60gを得た。

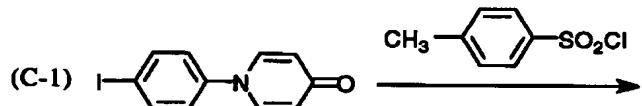
赤色結晶

50 融点: 197°C

吸収極大: 507 nm (メタノール)

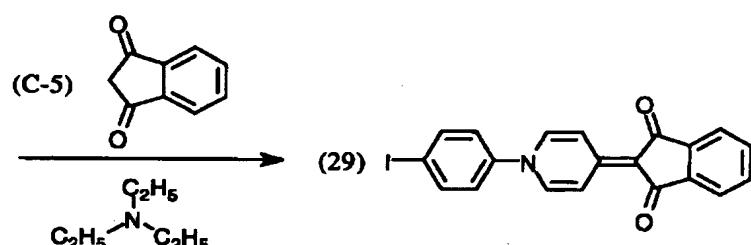
【0097】 [実施例3]

化合物(29)の合成



【0098】

【化43】



【0099】 窒素雰囲気下、原料(C-1)0.30 g と塩化トシリル0.20 g を150°Cにて10分間加熱攪拌して反応させた。反応液を冷却後、原料(C-5)0.20 g、アセトニトリル10mLおよびトリエチルアミン0.20 mLを反応系に添加し、外温80°Cのオイルバスにて30分間加熱還流させた。反応液を冷却後、析出した粗結晶をろ別し、メタノールから再結晶することにより、目的化合物(29)0.14 gを得た。淡黄白色結晶

融点: 294~298°C (分解)

吸収極大: 408 nm (メタノール)

【0100】 [実施例4] 第1表に示した化合物1.0 mgを、液晶化合物(ZLI-1132、E. Merck社製)100 mgに溶解し、液晶組成物を調製した。液晶組成物を、

液晶セルに注入し、ホストゲスト液晶素子を作成した。液晶セル(E.H.C.社製)は、ITO透明電極付き基板を有し、ポリイミド配向膜にラビング処理を行いパラレル配列させた。基板は、厚さ0.7 mmのガラス板で、セルギャップは8 μmである。側面は、エポキシ樹脂でシールした。液晶素子に、ラビング方向と平行な偏光および垂直な偏光を各々照射し、それぞれの吸収スペクトル(A//およびA⊥)を吸光度計(ShimadzuUV3100、島津製作所(株)製)で測定した。極大吸収波長におけるA//およびA⊥から、オーダーパラメーター(S)を下式に従い求めた。S = (A// - A⊥) / (A// + 2 × A⊥) 結果を第1表に示す。

【0101】

【表1】

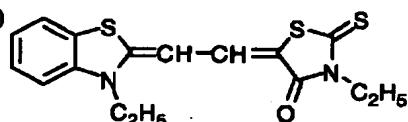
第1表

化合物	極大波長	オーダーパラメーター(S)
(7)	412 nm	0.72
(13)	420 nm	0.70
(22)	507 nm	0.71
比較化合物(M-1)	525 nm	0.55

【0102】

【化44】

(M-1)



【0103】 [実施例5] 化合物(7)を、フッ素系液

晶化合物(ZLI-4972、E. Merck社製)に溶解した。実施40 例4と同様に液晶セルを作製して、オーダーパラメーター(S)を測定したところ、0.73であった。

【0104】

【発明の効果】本発明に従う化合物を用いることで、高いオーダーパラメーターを有する液晶素子が得られる。